






Process for preparing bis-quaternary ammonium sulfates**Publication number:** DE1543747**Publication date:** 1969-12-11**Inventor:** RUSSELL CAMPBELL CHARLES; WILFRED
PLISCHKE LEMOYNE; ROBERT SPIEGELHALTER
ROLAND**Applicant:** MONSANTO CO**Classification:****- international:** (IPC1-7): C07C87/30**- european:** C07C87/30**Application number:** DE19661543747 19660215**Priority number(s):** US19650432820 19650215**Also published as:** US3371117 (A1)
 NL6601948 (A)
 LU50449 (A)
 GB1089029 (A)
 CH463527 (A5)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for DE1543747

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51)

Int. Cl.:

C 07 c

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 q, 1/00

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1 543 747

Aktenzeichen: P 15 43 747.5 (M 68406)

Anmeldetag: 15. Februar 1966

Offenlegungstag: 11. Dezember 1969

Ausstellungspriorität: —

(54)

Unionspriorität

(52)

Datum: 15. Februar 1965

(52)

Land: V. St. v. Amerika

(51)

Aktenzeichen: 432820

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von quarternären Ammoniumsalzen

(51)

Zusatz zu: —

(52)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Monsanto Co., n. d. Ges. d. Staates Del., St. Louis, Mo. (V. St. A.)

Vertreter: Wiegand, Dr. E.; Niemann, Dipl.-Ing. W.; Patentanwälte,
8000 München und 2000 Hamburg

(72)

Als Erfinder benannt: Campbell, Charles Russell; Plischke, LeMoyne Wilfred;
Spiegelhalter, Roland Robert; Pensacola, Fla. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 28. 1. 1969

DT 1 543 747

ORIGINAL INSPECTED

© 11. 69 909 850/1549

7/110

DR. E. WIEGAND
MÜNCHEN
DIPL.-ING. W. NIEMANN
HAMBURG
PATENTANWÄLTE

8000 MÜNCHEN 15,
NUSSBAUMSTRASSE 10
TELEFON: 555476

15. Februar 1966

Dr. Expl.

1543747

W. 12 483/66 13/Ko

Monsanto Company
St. Louis Missouri (V.St.A.)

Verfahren zur Herstellung von quarternären Ammoniumsalzen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von quarternären Ammoniumsalzen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von Bis-quarternären Ammoniumsulfatsalzen aus Dialkylsulfateestern und Trialkylaminen.

Es ist allgemein bekannt, daß die Umsetzung zwischen ^{einen} Dialkylsulfatester und einem Trialkylamin ein quarternäres Ammoniumalkylsulfatsalz der allgemeinen Formel $R_3R'NOSO_3R'$ bildet, worin R und R' gleiche oder verschiedene Alkylgruppen bedeuten. Jedoch war offensichtlich bisher die direkte Erzeugung eines bis-quarternären Ammoniumsulfatsalzes, $(R_3R'N)_2SO_4$, worin R und R' gleiche oder verschiedenen Alkylgruppen darstellen, aus einem Dialkylsulfatester und einem Trialkylamin unbekannt.

909850/1540

BAD ORIGINAL

Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung eines Verfahrens zur direkten Herstellung eines bisquarternären Ammoniumsulfatsalzes aus einem Dialkylsulfatester und einem Trialkylamin.

Das Verfahren gemäß der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen Dialkylsulfatester und ein Trialkylamin bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 0 bis 400°C während einer ausreichenden Berührungsdauer, um eine im wesentlichen vollständige Umsetzung sicherzustellen, innig in Berührung bringt und miteinander umsetzt. Der Druck wird hierbei bei einem ausreichenden Ausmaß gehalten, um die Verdampfung des Trialkylamins zu verhindern.

Gemäß einer ansatzweisen Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung werden ein gewählter Dialkylsulfatester und ein Trialkylamin in ein Reaktionsgefäß, das unter Druck erhitzt werden kann, eingebracht. Diese Reaktionsteilnehmer werden dann unter Reaktionsbedingungen (Reaktionsberührung) bei einer im wesentlichen konstanten Temperatur während 0,25 bis 3,0 Stunden gehalten, obgleich eine Dauer von 0,5 bis 1,0 Stunden einer Reaktionsberührung im allgemeinen ausreichend ist. Der Druck im Reaktionsgefäß wird bei einem ausreichenden Ausmaß gehalten, um eine Verdampfung des Amins bei der jeweiligen Reaktionstemperatur zu verhindern. Die Reaktionstemperatur kann im Bereich von 50 bis 400°C sein, in ab-

909850/1549

BAD ORIGINAL

hängigkeit von dem herzustellenden Produkt. Einbevorzugter Temperaturbereich ist hierbei 100 bis 200°C. Wenn das Molekulargewicht des erwünschten bisquarternären Ammoniumsulfats ansteigt, müssen sowohl die Reaktionstemperatur als auch die Reaktionsberührungszeit erhöht werden. Beispielsweise kann die Umsetzung zwischen Dimethylsulfat und Trimethylamin bei einer tieferen ^{Reaktions-}temperatur und einer niedrigeren Reaktionsberührungsdauer ausgeführt werden als die Umsetzung zwischen Dipropylsulfat und Tripropylamin.

Bei erhöhten Temperaturen findet eine Hydrolyse des Sulfatesters statt. Eine derartige Hydrolyse neigt zur Erniedrigung der Produktausbeute und zur Verunreinigung des Endprodukts. Es wurde gefunden, daß man die Hydrolyse von Sulfatester auf ein Minimum zurückführen kann, indem man eine quarternäre Gruppe ($-O-NR_3R'$) bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur (0 bis 50°C) bildet. Nach der Bildung der ersten quarternären Gruppe wird dann die Reaktionstemperatur erhöht, um die Bildung der zweiten quarternären Gruppe zu bewirken. Diese erhöhte Temperatur liegt üblicherweise zwischen 50 und 400°C. Die Gesamtreaktionsberührungsdauer ist bei dieser Ausführungsform die gleiche (0,25 bis 3,0 Stunden) wie für die erste Ausführungsform beschrieben wurde. Die Reaktionsberührungsdauer, welche dem Reaktionsteil bei niedriger Temperatur zugeordnet ist, ist üblicherweise niedriger als oder etwa gleich wie die Dauer des Reaktionsabschnitts

BAD ORIGINAL

909850/1549

bei hoher Temperatur.

Das Verhältnis der Reaktionsteilnehmer ist nicht kritisch. Zur Steigerung der Reaktionsausmaße oder -geschwindigkeiten und zur Verbesserung der Ausbeute wird jedoch im allgemeinen ein stöchiometrischer Überschuß an dem Trialkylamin in allen Ausführungsformen des hier beschriebenen Verfahrens gemäß der Erfindung geschaffen. Optimale Ergebnisse wurden erhalten, wenn ~~der~~ stöchiometrische Überschuß an Trialkylamin über 10% liegt.

Die Reaktion findet im allgemeinen in einem Lösungsmittel, vorzugsweise in Wasser, statt. Jedoch ist irgendein inertes Lösungsmittel, in welchem sich die Reaktionsteilnehmer und das Produkt lösen, völlig angemessen und geeignet.

Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung wird, nachdem die Reaktion bis zu einer wesentlichen Vervollständigung fortgeschritten ist, überschüssiges Amin aus der Reaktionsmasse abgetrennt und gewonnen, üblicherweise für die Wiederverwendung als Reaktionsteilnehmer. Bei allen hier erörterten Ausführungsformen wird nach der Entfernung des überschüssigenamins aus dem Reaktionsprodukt, dieses üblicherweise zur Trockene verdampft oder zumindest durch Verdampfung konzentriert.

Bei der kontinuierlichen Ausführung in Form des Verfahrens gemäß der Erfindung werden Dialkylsulfatester und Trialkylamin

einer bei einer Temperatur zwischen 50 und 400°C gehaltenen Reaktionszone zugeführt. Der Druck in der Reaktionszone ist ausreichend, um die Verdampfung des Trialkylamins zu verhindern. Die Reaktionsteilnehmer werden der Reaktionszone in getrennten Strömen zugeführt. Die Größe der Reaktionszone und die Zuführungsgeschwindigkeiten oder -ausmaße werden so eingeregelt, daß die erwünschte Berührungszeit, üblicherweise zwischen etwa 0,25 und 3,0 Stunden, erhalten wird.

Gemäß einer weiteren bevorzugten, kontinuierlichen Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung werden Dialkylsulfatester und Trialkylamin kontinuierlich in der ersten Reaktionszone zugeführt. Die Reaktionsteilnehmer werden in Form von getrennten Strömen eingebracht. Die Temperatur in der ersten Zone wird zwischen 0 und 50°C gehalten. Der Druck wird ausreichend hoch gehalten, um eine Verdampfung des Trialkylamins zu verhindern. In dieser Zone wird ein Tetraalkylammoniumalkylsulfat erzeugt. Eine ausreichende Berührungsdauer wird vorgesehen, um eine ~~im~~ wesentliche Vervollständigung der Reaktion sicherzustellen. Das Reaktionsprodukt und nichtungesetztes Amin werden dann kontinuierlich einer zweiten Reaktionszone zugeführt, in welcher eine Temperatur zwischen 50 und 400°C aufrechterhalten wird. Der Druck in dieser zweiten Zone wird bei einem ausreichenden Ausmaß gehalten, um eine Verdampfung des Trialkylamins bei der besonderen Reaktions-

temperatur zu vermeiden. Die gesamte Reaktionsberührungsdauer in beiden Zonen liegt zwischen 0,25 und 3,0 Stunden.

Nach dem Verfahren gemäß der Erfindung können viele bisquarternäre Ammoniumsulfatsalze hergestellt werden. Aufgrund der technischen Wichtigkeit von bisquarternären Ammoniumsalzen mit Alkylgruppen, die jeweils aus gesättigten aliphatischen Resten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bestehen, ist das Verfahren gemäß der Erfindung insbesondere für die Erzeugung derartiger Salze von Bedeutung. Solche Salze, bei welchen jede Alkylgruppe aus einem gesättigten aliphatischen Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen besteht, werden in besonders vorteilhafter Weise nach dem Verfahren gemäß der Erfindung hergestellt.

Einige der nach dem Verfahren gemäß der Erfindung herstellbaren bisquarternären Ammoniumsulfatsalze sind z.B. Bis-tetramethylammoniumsulfat, Bistriäthylmethylammoniumsulfat, Bis-tetraäthylammoniumsulfat, Bis-trimethyläthylammoniumsulfat, Bis-tetrapropylammoniumsulfat und ähnliche.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Dieses Beispiel erläutert die ansatzweise Herstellung von Tetramethylammoniumsulfat. 1 Mol (126,2 g) Dimethylsulfat

- 7 -

wurde zu 4,00 Mol (236,4 g) Trimethylamin, gelöst in 551,6 g Wasser, zugegeben. Die Lösungstemperatur wurde bei etwa 5°C mittels eines Kühlbades gehalten. Diese Lösung wurde nach einer im wesentlichen vollständigen Reaktion in eine Schüttelbombe übergeführt und auf etwa 180°C unter autogenem Druck (48,2 atü - 685 psig) erhitzt. Nach Kühlung auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung aus der Schüttelbombe entfernt. Überschüssiges Trimethylamin wurde durch Erhitzen der Reaktionslösung auf etwa 125°C bei atmosphärischem Druck entfernt. Die Ergebnisse und Bedingungen dieses Versuchs sind in der nachstehenden Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle IBeschickung

Trimethylamin, g	236,4
Trimethylamin, Lösungskonzentration Volumenprozent	30
Dimethylsulfat, g	126,2
Mol Amin/Mol Dimethylsulfat	4,0

ArbeitsbedingungenErste Stufe

Druck	atmosphärisch
Temperatur, °C	5

Zweite Stufe

Druck atü (psig)	48,2 (685)
Temperatur, °C	180
Berührungsdauer, Std.	1,5

909850/1548

BAD ORIGINAL

Tabelle I (Fortsetzung)Produkte

Bis-tetramethylammoniumsulfat, g	236,0
Trimethylammoniumtetramethylammonium- sulfat, g	4,3
Tetramethylammoniummethylsulfat, g	1,7
Bis-tetramethylammoniumsulfat-ausbeute, bezogen auf Dimethylsulfatgewicht	96,5

Beispiel 2

1,99 Mol (251 g) Dimethylsulfat wurden langsam zu einer wäßrigen Lösung von Trimethylamin mit einer Konzentration von 25 Vol.-% zugegeben. Während der Zugabe des Dimethylsulfats zu der Lösung wurde stetig gerührt und die Temperatur bei 28 - 30°C gehalten. Das Molverhältnis von Amin zu Ester betrug etwa 2,5 : 1. Die Esterzugabe erfolgte während einer Dauer von 1 Stunde. Das Reaktionsprodukt wurde dann kontinuierlich einem mit einem Wasserdampfmantel versehenen Reaktor zugeführt, der bei etwa 125°C und einem Druck von etwa 12,3 atü (175 spig) gehalten wurde. Die Berührungsdauer war 1 Stunde.

Das Reaktionsprodukt wurde aus diesem Reaktor gesammelt und von überschüssigem Trimethylamin unter atmosphärischem Druck abgestreift. In der nachstehenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

909850/1549

BAD ORIGINAL

Tabelle II

<u>Beschickung</u>	<u>erste Stufe</u>	<u>zweite Stufe</u>
Dimethylsulfat, g	251	
Mol Amin/Mol Dimethylsulfat	2,58	
<u>Arbeitsbedingungen</u>		
Temperatur, °C	30	125
Berührungsdauer, Std.	1,0	1,0
Druck, atü (psig)	atmosph.	12,3 (175)
<u>Produkte</u>		
Bis-tetramethylammoniumsulfat, g	93,4	470,9
Trimethylammoniumtetramethylammoniumsulfat, g	0,8	0,2
Tetramethylammoniummethylsulfat, g	286,6	11,8
Bis-tetramethylammoniumsulfat, Ausbeute, bezogen auf Dimethylsulfat-gewicht	19,2	96,9

Beispiel 3

Dimethylsulfat und 25,1 Vol-% wäßriges Trimethylamin wurden kontinuierlich einem mit einem Wasserdampfmantel versehenen Reaktor, der bei etwa 125°C und einem Druck von etwa 12,3 atü (175 psig) gehalten wurde, zugeführt. Die Beschickungsgeschwindigkeiten wurden auf ein solches Ausmaß eingeregelt, um eine Berührungszeit bei einem gewählten Ausmaß und ein Molverhältnis von 2,5 Mol Amin je Mol Ester zu erhalten.

Dieser Versuch wurde zweimal bei Berührungszeiten von jeweils 0,5 und 1,0 Stunden ausgeführt. Überschüssiges Amin wurde aus jedem Reaktionsprodukt entfernt. In der nachstehenden Tabelle III sind die Bedingungen und die jeweiligen Ergebnisse der beiden Versuche aufgeführt.

Tabelle III

<u>Beschickung</u>	<u>Berührungszeit</u>	
	<u>0,5 Std.</u>	<u>1,0 Std.</u>
Dimethylsulfat, g	418,3	560,7
Mol Amin/Mol Dimethylsulfat	2,56	2,47
<u>Arbeitsbedingungen</u>		
Druck atü (psig)	12,3 (175)	12,3 (175)
Reaktionstemperatur, °C	124	126
<u>Produkt</u>		
Bis-tetramethylammoniumsulfat g	750,2	1036,4
Trimethylammoniumtetramethyl- ammoniumsulfat, g	7,3	19,2
Tetramethylammoniummethyl- sulfat, g	39,9	21,7
Bis-tetramethylammonium- sulfat-Ausbeute, bezogen auf Dimethylsulfat-Gewicht	92,7	95,5

Beispiel 4

2 Mol (252 g) Dimethylsulfat wurden langsam einer Mischung von 2000 ml Wasser und 505 g Triäthylamin, gekühlt auf etwa 10°C, zugegeben. Das Ansteigen der Reaktionstemperatur auf über 15°C wurde vermieden. Die Sulfatzugabe erforderte 1 Stunde. Das Reaktionsprodukt wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Dieses Produkt wurde dann kontinuierlich einem Hochdruckreaktor zugeführt.

In der nachstehenden Tabelle sind die Bedingungen und die Ergebnisse dieses Versuchs zusammengestellt:

Tabelle IV

<u>Beschickung</u>	<u>erste Stufe</u>	<u>zweite Stufe</u>
Triäthylamin, g	505	
Dimethylsulfat, g	252	
Mol Amin/Mol Dimethylsulfat	2,5	
<u>Arbeitsbedingungen</u>		
Temperatur, °C	10-15	226
Berührungszeit, Stdn.	1,0	1,0
Druck, atü (psig)	atmosph.	17,6 (250)
<u>Produkte</u>		
Bis-triäthylmethyllumoniumsulfat, g	37,8	425,4
Triäthylmethyllumoniummethylsulfat	444,2	184,0

Die Erfindung schafft ein neues und sehr wirksames Verfahren zur Herstellung von bisquarternären Ammoniumsulfatsalzen aus leicht erhältlichen, billigen Ausgangsmaterialien.

909850/1548

BAD ORIGINAL

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammoniumsalzen, insbesondere von bisquaternären Ammoniumsulfatsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Dialkylsulfatester und ein Trialkylamin bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 0 bis 400°C während einer ausreichenden Zeitdauer für die Gewährleistung einer im wesentlichen vollständigen Umsetzung unter ausreichendem Druck für die Verhinderung der Verdampfung des Trialkylamins umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Dialkylsulfatester und ein Trialkylamin unter Bildung des bisquaternären Ammoniumsulfatsalzes umsetzt, in welchem jede Alkylgruppe aus einem gesättigten aliphatischen Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Trialkylamin in stöchiometrischen Überschuß, insbesondere über 10% verwendet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung während einer Berührungsdauer zwischen 0,5 bis 3,0 Stunden ausführt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Dialkylsulfatester und ein Trialkylamin bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 0 bis 50°C während einer beachtlichen Reaktionsberührungsdauer unter einem für die Verhinderung der Verdampfung des Trialkylamins ausreichenden Druck unter Bildung eines aus Reaktionsteilnehmern und Reaktionsprodukten bestehenden Gemisches umsetzt und anschließend dieses Reaktionsgemisch auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 400°C während einer ausreichenden Berührungszeitdauer für die Gewährleistung einer im wesentlichen vollständigen Umsetzung unter einem ausreichenden Druck für die Verhinderung einer Verdampfung des Trialkylamins erhitzt.

BAD ORIGINAL

909850/1549

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)